

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2547243号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 10 月 23 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 8 月 8 日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/00
// C 0 8 L 27:18

識別記号
CEW

庁内整理番号

F I
C 0 8 J 9/00

技術表示箇所

CEWA

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-260731

(22) 出願日 昭和63年(1988)10月18日

(65) 公開番号 特開平2-645

(43) 公開日 平成 2 年 (1990) 1 月 5 日

(31) 優先権主張番号 1 1 0 1 4 5

(32) 優先日 1987年10月19日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 2 4 8 8 8 7

(32) 優先日 1988年 9 月 23 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシ
エイツ, インコーポレイティド
アメリカ合衆国, デラウェア 19714,
ニューアーク, ペーパー ミル ロード
551, ビー. オー. ボックス 9206

(72) 発明者 ウェーン ディー. ハウス
アメリカ合衆国, アリゾナ 86001, フ
ラッグスタッフ, ルート 4

(72) 発明者 ディビット ジェイ. マイヤー
アメリカ合衆国, アリゾナ 86322, キ
ャンプ パーデ, エイチシー75, ボック
ス 2476

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外 3 名)

審査官 森川 聡

(54) 【発明の名称】 速回復性ポリテトラフルオロエチレンおよび該物質の製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】本質的にポリテトラフルオロエチレン (以
後 PTFE とする) からなり、フィブリルにより連結したノ
ードの微細構造を有し、周囲温度において延伸されるこ
とができ次いでその延伸された長さの 6 % より大きく急
速に回復することのできる多孔質成形品。

【請求項 2】周囲温度において延伸されることができ
次いでその延伸された長さの 10 % より大きく急速に回復
することのできる請求項 1 記載の多孔質成形品。

【請求項 3】周囲温度において延伸されることができ
次いでその延伸された長さの 15 % より大きく急速に回復
することのできる請求項 1 記載の多孔質成形品。

【請求項 4】本質的に PTFE からなり、フィブリルにより
連結したノードの微細構造を有し、実質的にすべての前
記フィブリルが曲がった外観を有し、周囲温度において

10

2

延伸されることができ次いでその延伸された長さの 5.5
% より大きく急速に回復することのできる多孔質成形
品。

【請求項 5】周囲温度において延伸されることができ
次いでその延伸された長さの 10 % より大きく急速に回復
することのできる請求項 4 記載の多孔質成形品。

【請求項 6】ノード及びフィブリルの微細構造を有する
速回復性 PTFE 材料を製造する方法であって、PTFE の凝集
体と液体滑剤との混合物の予備成形ビレットを押し出
し、前記液体滑剤を除去し、次いで前記 PTFE を 35℃ から
結晶融点の間の温度に保ちつつ長手方向に延伸し、この
押し出されかつ延伸された PTFE をフィブリルの方向に圧
縮してその大きさを減少させ、前記 PTFE をその圧縮状態
に固定し、この圧縮された PTFE を加熱し、そして最初の
延伸方向に再延伸することを含む方法。

【請求項 7】ノードとフィブリルの微細構造を有しかつ 5.5%を越える速回復性を有する多孔質ポリテトラフルオロエチレンチューブの製造方法であって、以下の工程
a) 多孔質ポリテトラフルオロエチレンチューブをその当初の長さの50%未満に圧縮しかつ固定すること、
b) このチューブを一定時間その圧縮かつ固定状態に保つこと、そして
c) このチューブをその当初の長さまで延伸することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、回復の早い特性を有する多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) および該物質の製造方法に関する。この PTFE 物質の微細構造は、フィブリルにより連続しているノードからなり、実質的にすべてのフィブリルは曲がったあるいは波状の外観を有する。この物質より製造された製品は特に医療分野における使用に相当であるが、例えば濾過並びに織物のような他の分野においても有効である。

強力な多孔質 PTFE 製品およびその製造方法は米国特許第 3, 953, 566 号に最初に記載された。そのような製品は多くの分野において広く許容されることがわかった。それらは、代用血管、パッチ材、縫糸および包帯として医療分野に用いられる。また、防水並びに通気性衣類、濾過、シーラントおよび包装の分野並びに製織および縫製の糸およびフィラメントにおける使用も発見された。これらの製品はフィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

米国特許第 3, 962, 153 号は、とても細かい微細構造およびとても高い強度を有する多孔質 PTFE 製品並びに該製品の製造方法を開示している。米国特許第 4, 402, 516 号は、微細構造はあらわに望む高い強度を有する多孔質 PTFE 製品を開示している。これらの特許に開示された製品は、米国特許第 3, 953, 566 号に開示されたものと同様フィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

上記特許の製品は、比較的弾性である。適当な量を延伸した場合、変形し、もとの寸法に回復しない。

米国特許第 4, 443, 511 号は、弾性が改良された多孔質 PTFE から一部なる積層布の製造方法を開示している。しかし、この特許は伸縮性積層製品の製造法のみを開示しているが、回復の早い特性を有する多孔質 PTFE の提供方法は教示していない。

医用補綴分野において、弾性を有するチューブ状製品に関して多くの特許がある。Liebig の米国特許第 3, 142, 067 号は、最終製品が弾性アコーディオン様の性質を示し、柔軟性を有し、曲げによりキンクがおこらないようその長さ全体に波形が付けられたダクロン (Dacron) 製のチューブ状布を含んでなる人工血管を記載している。Tapp の米国特許第 2, 836, 181 号はキンクあるいは圧潰に耐性を有するようチューブの長さ全体に波形が付けられたナイロンチューブを記載している。

本発明は、本質的に PTFE からなる物質より製造された成形品に関する。この成形品はフィブリルにより連続したノードの微細構造を有し、実質的にすべてのフィブリルは波形である。この成形品は約 5.5% 以上、好ましくは約 15% 以上の速い回復率を有する。

本発明の製品は、延伸し膨脹させ、結晶融点以上に加熱した多孔質 PTFE を成形し、この製品を延伸により膨脹した方向と平行であるが反対方向に圧縮し、この製品を固定し、一定時間その結晶融点以上の温度に加熱し、冷却し、最初の延伸方向にほぼ最初の長さまで再び延伸することにより製造することが好ましい。

望ましい速い回復特性を有する多孔質 PTFE 製品の製造方法が提供される。本発明により製造される多孔質製品は、約 5.5% より大きい速い回復特性、すなわちスプリング状の特性を有する点で従来の多孔質 PTFE と異なる。さらに、本発明により製造される製品は、引張荷重を繰り返しうけてもよく、負荷および回復の連続サイクルとほぼ同じ速い回復を示す。

ここで規定する速い回復とは、この物質の延伸した長さと回復した長さの間の差である。延伸した長さは引張負荷におけるこの物質の長さであり、回復した長さは引張負荷解除 5 秒後に測定した物質の長さである。

本発明により製造された速回復性 PTFE チューブの有する利点は、従来の多孔質 PTFE チューブが示す以上に改良された曲げ特性である。またこのチューブは曲げにおけるキンク、収縮あるいは圧潰に対する耐性が改良されたことも示す。

本発明用の先駆物質を提供する多孔質 PTFE 物質は、米国特許第 3, 953, 566 号に記載の方法により製造される。この方法を用いて、液体滑剤を市販入手可能な PTFE の粉末と混合し、この混合物をラムタイプ押出機あるいは他のタイプの押出機により押し出す。次いで液体滑剤を除去した後、この物質を一軸、二軸あるいは多軸方向に早く延伸することにより膨脹させる。延伸後のこの物質をポリマーの結晶融点以上の温度に再延伸しながら加熱し、一定時間保つ。この時間および温度は、加熱する物質の量により異なる。通常、用いる温度が高くなれば時間は短くなる。強力な多孔質物質が製造される。一軸膨脹延伸した物質は、本質的に平行であり並びに直線であるフィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

本発明は二軸あるいは多軸膨脹延伸した製品に用いてもよいが、以下の記載は一軸膨脹延伸製品について記載する。

第 1 図は、第 3, 953, 566 号特許に記載の方法を用いて製造される一軸膨脹延伸 PTFE 物質の断面の略平面図である。顕微鏡下にみられるこの断面は、多くのフィブリル 4 により連結した多くのノード 2 を有することを示している。これはフィブリルの縦軸がすべて膨脹方向に対し実質的に平行であることを示している。

この先駆物質を延伸により最初に膨脹した方向と平行であるが反対の方向に圧縮する。圧縮の量は、成形品および望む生成物の性質により異なる。1つの実施態様において、しわになるあるいはけん縮しはじめる直前までこの成形品を圧縮する。この実施態様において、この成形品は最初の長さの約1/2未満、好ましくは最初の長さの約1/4未満まで圧縮される。第2の実施態様は、しわあるいはけん縮を計画的に作るよう圧縮を続ける。第3の実施態様において、成形品をその最初の長さより短い、1/2より長い程度にまで圧縮する。この第3のケースにおいて、速回復特性は先駆物質より大きい、より圧縮した製品より小さい。パーセント圧縮は下式

$$C \% = \frac{(l_o - l_c)}{(l_o)} \times 100$$

(上式中、 l_o は先駆物質の最初の長さを表し、 l_c は圧縮した長さを表す)

より計算される。

次いでこの物質をその圧縮状態に固定し、オープン内で約100〜約400℃、最も好ましくは約380℃のオープン温度で加熱する。加熱は種々のタイプのオープン内で行ってよい。圧縮製品を加熱する時間は様々であるが、少なくとも、温度が低くなれば製品を固定する時間は長くなる。加熱に必要な時間もオープン温度、オープンの種類、および物質の量により異なる。

加熱工程を用いることが好ましいが、この物質は室温において圧縮並びに固定した場合速回復特性を示す。しかし長期間、少なくとも数日固定しなければならない。

圧縮した物質を加熱した後、好ましくは約23℃に冷却する。冷却は自然空気流により、または強制冷却により行われる。冷却後、固定を解除する。圧縮した多孔質PTFE製品の冷却前の固定解除は、この製品が速回復特性をいくらか損失する原因となる。次いでこの物質をほぼ最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸する。

結晶融点に加熱した多孔質PTFE物質として本発明用の出発物質を記載したが、それほど加熱しない多孔質PTFE物質も用いてよい。しかし、これらの物質は加熱処理物質にみられる速回復を示さないが、先駆PTFE物質が示すより大きい速回復を示す。

本発明の製品中のあらゆる長さのPTFEフィブリルは速回復現象を示すが、本発明の製品中のフィブリルは100 μm未満の平均長さを有することが好ましい。

速回復性を有する多孔質PTFEは、図面を参与にしてより理解されるであろう。第2図は、顕微鏡下にみられる本発明により製造された膨脹PTFEの断面の略平面図である。ノード12はフィブリル14により連結している。第1図のフィブリルとは異なることがわかるが、第2図において実質的にすべてのフィブリルは曲がったあるいは波状の外観を有する。第3図および第4図は、それぞれ従来技術の方法により製造されたおよび本発明により製造

されたPTFE物質の顕微鏡写真である。第3図は圧縮し、固定し、加熱処理し第4図に示された最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸した先駆物質チューブの顕微鏡写真である。

微細構造、特に実質的にすべてのフィブリルは外観が変化するが、肉眼で見た全体の外観は実質的に未変化のままである。第5図は先駆物質PTFEチューブ物質の壁断面の顕微鏡写真である。第6図は本発明の工程により加工されたPTFEチューブ物質の壁断面の顕微鏡写真である。この製品は先駆物質にみられる表面と同じ滑らかな表面を示す。本発明の1つの実施態様は、この物質の微細構造（外部表面およびチューブ用の外部並びに内部表面）が外観に明らかな変化を示さない。他の実施態様において、PTFE物質の外部表面および/または内部表面は、波形あるいは荒い表面を生ずるよう改良してよい。

本発明の方法により製造された最終製品は、例えばフィルム、膜、シート、チューブ、ロッド、およびフィラメントのような製品を含む。チューブを縦にスリットすることによりシートを製造してもよい。

チューブ、フィルム、膜、あるいはシートを含む多孔質速回復性物質はその疎水性を保ち、水蒸気に対し透過性であり、防水性および通気性とする。PTFEに帰因する公知の特性に加え新規速回復特性を有する複合構造を得るため、それらを他の物質と積層、含浸、および結合してよい。この速回復性PTFE製品は、例えば血管移植のような医療分野、布、並びに濾過分野に有効である。

すべてのテストに対しインストロン引張試験機を用いた。すべてのテストは23℃±2℃の温度で行った。各サンプルを横に半分に切断し、一方を最大引張強度を測定するために用い、他方を速回復性を測定するため用いた。すべてのテストにおいて、500mm/minのクロスヘッド速度および150mmの掴み具分離を用いた。

150mmの掴み具分離には小さすぎ、掴み具内のサンプルのスリップを防ぐに十分であるサンプルに対し、クロスヘッド速度と掴み具分離の他の組み合わせを用いてもよいが最初の掴み具分離に対するクロスヘッド速度の比は3.33min⁻¹に等しい。最初の掴み具分離に対するクロスヘッド速度の比を一定に保つことにより、すべての引張テストは333%/minの伸長速度で行われる。

まず、このサンプル物質の1/2の最大引張力を測定した。これは標準空気作用コードグリップを用いるインストロンで行った。サンプルはグリップの末端から破壊した。最大引張力は、各例ごとにチューブ、ロッドおよびシートに対して測定した。シートの例に対し、シートを縦方向に半分に折り曲げ、コードグリップの間に入れた。

最大引張力の1%を加えるため、コードグリップを取り除き、空気作用平坦ゴム面グリップに代えた。サンプルの他の半分（各例ごとにチューブあるいはロッド形のいずれか、または折っていないシート）をこのグリップ

の間に、前に測定した破壊力あるいは最大引張力の 1 % の引張負荷を前記のグリップ分離および伸長速度を用いて加えた。

最大引張力の 1 % におけるサンプルの長さ (l_i) はグリップ分離の距離として測定した。この他に、長さ (l_i) はインストロンのチャート記録機より測定した。

引張負荷が最大引張負荷の 1 % に達した直後に、サンプルを回復させるため低いインストロングリップをすぐ取り除く。引張解除後 5 秒後、試験機グリップの間にあるサンプルの長さ (l_r) を測定した。

次いでパーセント速回復率を下式

$$R. R \% = \frac{(l_i - l_r)}{(l_r)} \times 100$$

(上式中、 l_i は引張負荷におけるテストサンプルの長さを表し、 l_r は引張負荷解除後 5 秒で測定したテストサンプルの長さを表す)

より計算した。

先駆物質チューブの壁厚測定は、かみそりの刃でチューブサンプルの端から 2.5cm の長さのサンプルを切り取ることにより行った。次いでこのサンプルを、外部の直径がチューブの内径に等しいステンレスマンドレル上に取り付けた。マンドレルの外部表面からチューブサンプルの切断末端の外部表面までの距離を測定するためプロファイルプロジェクターを用いて厚さの測定を行った。測定はチューブの周囲の約 120° 離れた 3 ヶ所で行った。サンプルの壁厚はこれら 3 ヶ所の測定の平均として求めた。

以下の例のテストサンプルのフィブリルの長さは 200 倍に拡大したサンプルの表面の写真をとることにより測定した。フィブリルの方向と平行に写真の中心の上下 12 mm に 2 本の平行な線をひいた。上部のラインの上の端に続いて、写真の左端から出発し、第 1 のフィブリルの長さとして第 1 のノードの右端から第 2 のノードの右端までの距離を測定した。

この方法で 5 回続けてフィブリルの長さを測定した。写真を 180° 回転し、第 2 のラインの上端に沿って 5 回フィブリルの長さを測定した。10 回の写真測定の平均をサンプルの平均フィブリル長さとした。

壁厚およびフィブリル長さの測定の両方とも本発明の工程の前の先駆物質に対し行った。

本発明に係る方法および製品を開示する以下の例は説明のみであり、本発明の範囲を限定しようとするもので

はない。

例 1

速回復性膨脹 PTFE チューブ

CD123 微粉末 PTFE 樹脂 (ICI America より入手) を PTFE 樹脂 1 ポンドあたり 150cm³ の ISOPAR M、無臭溶媒 (Exxon Corporation より入手) と混合した。この混合物をチューブ状ビレットに圧縮し、約 60°C に加熱し、約 240:1 の縮小比を有するラム押出機内でチューブに押出した。250°C の強制対流オープン内で 30 分間乾燥することにより滑剤を押出物より除去した。次いで米国特許第 3,953,566 号に教示されている延伸方法を用いて延伸することによりこのチューブを膨脹させた。表 1 のサンプルチューブ 1, 2, 3、および 5 を 290°C の強制対流オープン中で約 50%/秒の速度で 8.4:1 に膨脹した。これらのチューブは約 35 μm のフィブリル長を有していた。サンプルチューブ 4 は 290°C の温度の強制対流オープン内で約 160%/秒の速度で 2.3:1 に膨脹した。このチューブは約 10 μm のフィブリル長を有していた。サンプル 5 を除くすべてのチューブをその後 393°C で 90 秒間動対流オープン内で加熱処理した。すべてのチューブは内径 10mm を有していた。

各タイプの 1 本のチューブを対照サンプルとして保持した。対照あるいは先駆物質チューブのパーセント速回復測定を本発明の方法により加工したチューブと比較して表 1 に示す。

本発明により、チューブを外径 10mm のステンレスマンドレル上に取り付けた。各チューブの一端を固定ワイヤーによりマンドレルに固定した。各チューブの他端をチューブの固定した端の方向に手で押し、このチューブを縦方向に圧縮した。各サンプルの圧縮のパーセントを上記式より計算し、表 1 に示す。各サンプルをしわを寄せないでまたは外部表面を破壊しないで均一に圧縮した。各チューブの固定されていない端を第 2 の固定ワイヤーでマンドレルに固定した。各チューブおよびマンドレルを、あらかじめ決めた時間およびオープン温度 (両者とも表 1 に示してある) で動対流オープン内に入れた。各チューブおよびマンドレルをオープンから取り出し、約 23°C に冷却した。固定ワイヤーを取り、チューブをマンドレルからはずした。各サンプルをその最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、少なくとも 1 時間回復させた。前記式を用いて各チューブについてパーセント速回復率を計算した。パーセント速回復率の結果を表 1 にまとめる。

表
速 回 復 性 チ ュ ー ブ

サン プル	先駆物質チューブ特性(対照)					本発明の加工パラメータ			本発明のチューブの 速回復特性	
	壁厚 (mm)	平均フィブリ ル長さ(μm)	結晶融点以上ま での前熱処理	最大引張力 の1%(kg)	%速回 復率	%圧 縮率	オープン 温度(℃)	加熱時 間(分)	最大引張力 の1%(kg)	%速回 復率
1	0.9	29	○	0.66	3.8	84	380	3	0.53	22.3
2	1.0	32	○	0.63	3.7	50	380	3	0.57	5.7
3	1.2	39	○	0.69	1.2	85	100	3000	0.63	16.9
4	1.1	10	○	0.88	3.3	66	380	3	0.68	19.5
5	0.7	31	×	0.38	3.2	72	300	10	0.28	5.8

例 2

ロッド

W. L. Gore and Associates, Inc., Elkton, MDより市販入手可能な直径1/4インチのGORE-TEXジョイントシーラントのロッドを本発明の方法により加工する多孔質PTFE先駆物質として用いた。この物質はその結晶融点以上に加熱しなかった。

テストサンプルの一部を切り取り、先駆物質のパーセント速回復率を測定するため保持した。長さ300mmの第2のサンプルを内径0.21"の薄壁ステンレスチューブに入れ67%圧縮まで圧縮した。この圧縮をプラグ固定で保つ*

*た。サンプルをその圧縮状態に固定し、組立てを重力対流オープン内で約300℃のオープン温度に15分間加熱した。組立てをオープンから取り出し約23℃に冷却した。固定を解除し、サンプルをステンレスチューブから取り出した。このサンプルを手でその最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、1時間以上回復させた。対照サンプルおよび上記の本発明の工程により加工したサンプルの両方についてパーセント速回復性の測定を行った。測定および計算は、本発明書に規定のパーセント速回復性を用いて行った。結果を表2に示す。

表 2								
サンプル	平均フィブリル長さ(μm)	最大引張力の1%(kg)	%速回復率	%圧縮率	オープン温度(℃)	加熱時間(min)	最大引張力の1%(kg)	本発明のロッドの%速回復率
対照ロッド	41	0.29	2.0	—	—	—	—	—
本発明	—	—	—	67	300	15	0.24	6.7

例 3

反復性

例1からの速回復性チューブ(サンプル1)を反復伸長したサンプルの%速回復性の範囲を測定するため10回延伸した。このサンプルをグリッパが150mm離れたインストロン引張試験機のグリッパの間に入れた。伸長速度333%/minを与えるためクロスヘッド速度を500mm/minにセットした。例1のサンプル1と同じ0.53kgの引張負荷を与えてクロスヘッドが停止するようインストロン機をプログラムした。最大引張力の1%でのサンプルの長さ(l₁)をグリッパの間の距離を測定することにより決定した。この他に、長さ(l₁)はインストロンのチャート記録機より測定してもよい。クロスヘッドが停止した場合、インストロンの下のグリッパをとり、サンプルを開放し、長さを回復させる。サンプルを下のインストロングリッパより開放し5秒後、インストロンのグリッパの間にあるサンプルの実際の長さl₂を測定し記録した。クロスヘッドを最初の位置にもどし、再び150mmに分離した。サンプルの同じ位置でインストロンの下のグリッパの間にサンプルを固定した。最初の引張を加えて60秒後、0.53kgの引張を再び加え、全体のテストを繰り返した。合計10回行い、l₁およびl₂を各回で測定し記録した。各引張ごとに前記のようにしてパーセント速回復率

を計算した。結果を表3に示す。

表 3

テスト	%速回復率
1	21.8
2	22.2
3	20.4
4	20.4
5	20.3
6	20.3
7	20.9
8	20.3
9	19.7
10	19.1

例 4

平坦シート

例1の先駆物質チューブと同じ方法で製造した内径10mmのチューブを縦にスリットすることにより、膨脹PTFEの平坦な長方形のシートが得られた。これらのシートの1枚をそのパーセント速回復率を測定するため対照サンプルとして保持した。第7図を参照し、第2のサンプルシート21を約0.9mm離れた2枚の薄いステンレスプレート27および29の間に固定した。サンプルシート21の一端23を固定した。反対の端25をステンレスプレート31を用

いて固定した端の方向へ動かし、フィブリルの方向、すなわち延長した方向と平行ではあるが反対の方向にこのシートを圧縮した。この物質は83%圧縮した。この圧縮したサンプルを固定し、全体を重力対流オープン内で温度約380℃で約5分間加熱した。オープンから取り出し *

サンプル	厚さ (mm)	平均フィブリル 長さ(μm)	最大引張力の1%(kg)	%速回復率	%圧縮率	オープン 温度(℃)	加熱時間(mm)	最大引張力の1%(kg)	%速回復率
対照	1.0	44	0.63	2.0	—	—	—	—	—
本発明	—	—	—	—	83	380	5	0.48	16.4

例 5

速回復性膨脹PTFEチューブ—フィブリル測定

例 1 のサンプル1, 2, 3, および 4 をさらに速回復性工程によりフィブリルに付与された曲げの量を調べることににより評価した。500倍で撮影したSEM写真(第8, 9, 10, 11, 12, および13図)は各サンプルの壁断面である。第8図および第9図はそれぞれ10 μmおよび30 μmのフィブリル長さを有する先駆物質サンプルの顕微鏡写真である。各サンプルはセグメントを切断し、十分な時間、この場合24時間緩和させて製造した。緩和状態は、サンプルセグメントが引張られていないあるいは圧縮されていない状態である。各サンプルを固定し、その緩和状態に保持した。

500倍の拡大率でSEM写真を取った。拡大率を決定する2つの重要な因子は、分解能およびフィブリルのサンプルリングを含む。この写真はフィブリルの5~10の配列を示している。

顕微鏡写真は24mm離れた平行な下方へのラインを示し、写真のほぼ中心にフィブリルの方向と実質的に平行なラインが並んでいる。上部のラインに沿って左から右へ動くと、ノード間の距離「H」が引いたラインに最も近い最初の別のフィブリルの接点のノードの間の距離として測定される。この別のフィブリルは、その長さが見て区別できるものである。垂直の配列、距離「V」は距離「H」から最も遠いフィブリルまでの垂直の長さとして次に測定される。フィブリルが1回以上「H」と交差している場合、距離「V」は最大の垂直「V」測定の合計として決定される。フィブリルに対しV/Hの比が計算された。ラインに沿って右に動いて、「V」および

「H」の測定が4個のフィブリルについて行われた。写真を180°回転させ、5個のフィブリルについてこの工程を繰り返した。「V」および「H」、並びにV/Hの平均値を、10個のフィブリルに対し計算した。測定結果を

* した後、全体を約23℃に冷却し、シートサンプルをプレートの間から取り出した。このサンプルを最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、1時間以上回復させた。パーセント回復率を測定し、前記式を用いて計算した。本発明および対照サンプルの両方を表4に示す。

表5にまとめた。

サ ン プ ル	フィ ブリ ル長 さ (μm)	先 駆 物 質 チュー ブ V (μm)	H (μm)	V/H	本 発 明 の チュー ブ V (μm)	H (μm)	V/H
1	29	1.16	25.5	0.05	4.51	15.8	0.28
2	32	1.08	31.9	0.03	3.37	22.7	0.15
3	39	1.08	31.9	0.03	5.04	24.4	0.21
4	10	1.96	20.3	0.09	3.10	8.32	0.37

【図面の簡単な説明】

第1図は、従来技術の多孔質PTFEの微細構造の略図である。

第2図は、本発明のPTFEの微細構造の略図である。

第3図は、米国特許第3, 953, 566号に従って製造し一方に延伸した従来技術のPTFEの表面の顕微鏡写真(500倍)であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

第4図は、本発明のPTFEの表面の顕微鏡写真(500倍)であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

第5図は、従来技術のPTFEの壁断面の顕微鏡写真(20倍)であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

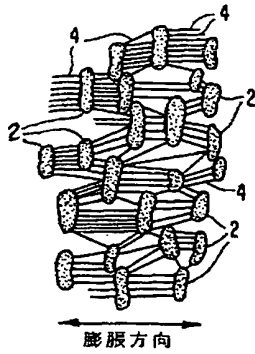
第6図は、本発明により製造されたPTFEの壁断面の顕微鏡写真(20倍)であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

第7図は、例4の圧縮法の略図であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

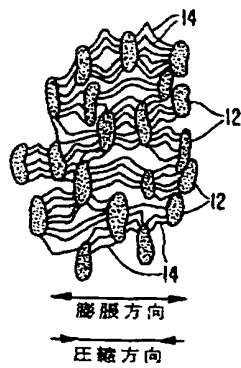
第8図および第9図は、従来技術のPTFEの壁断面の顕微鏡写真(500倍)であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

第10, 11, 12および13図は、例1、表1中のサンプル1, 2, 3および4のPTFEの壁断面の顕微鏡写真であり、繊維の形状の図面に代る写真である。

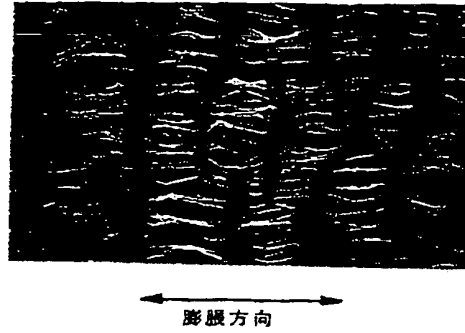
【第1図】



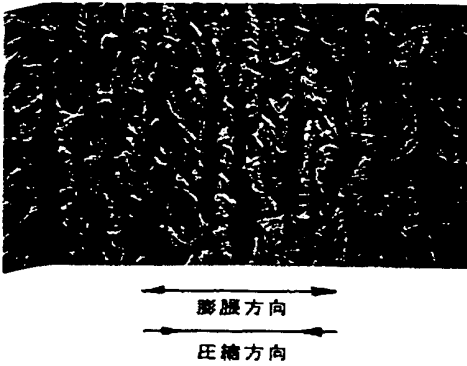
【第2図】



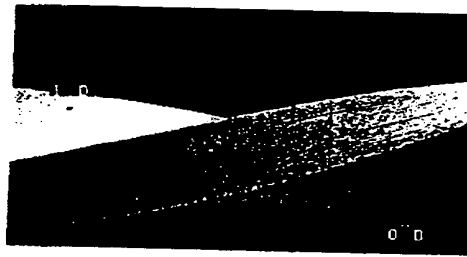
【第3図】



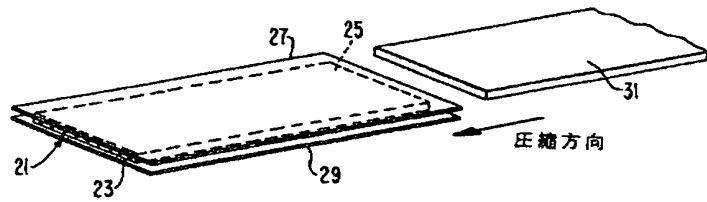
【第4図】



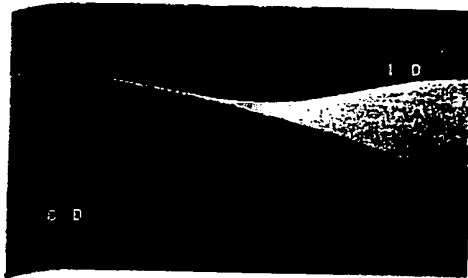
【第5図】



【第7図】



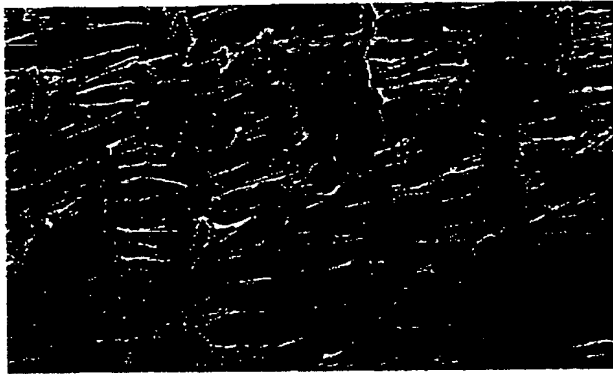
【第6図】



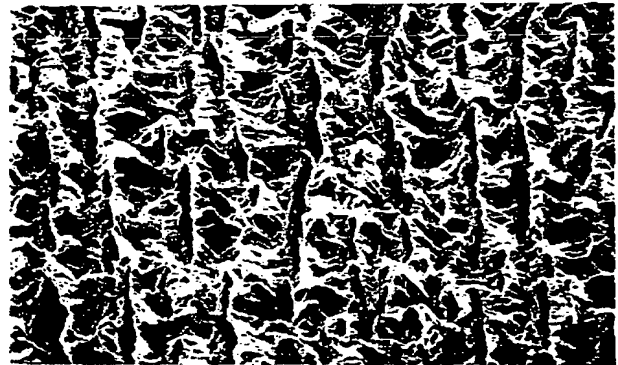
【第8図】



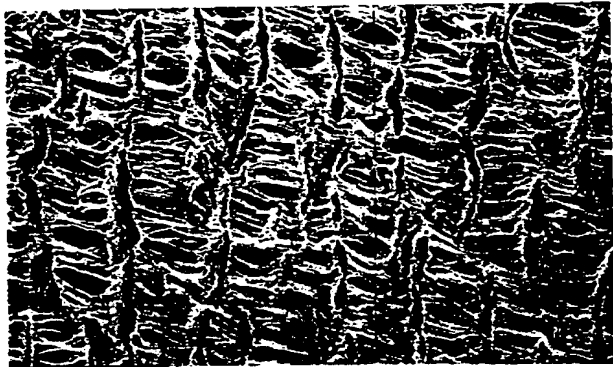
【第9図】



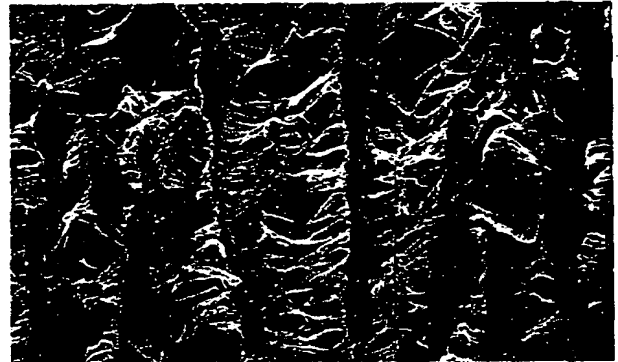
【第10図】



【第11図】



【第12図】



【第13図】

